



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 38 09 247 C 2

51 Int. Cl. 5  
2  
G 01 N 27/416  
G 01 N 27/30  
G 01 N 27/416  
C 04 B 35/52

21 Aktenzeichen: P 38 09 247 6-52  
22 Anmeldetag: 18. 3. 88  
23 Offenlegungstag: 28. 9. 89  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 8. 10. 92

DE 38 09 247 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber  
Hagen Batterie AG, 4770 Soest, DE

74 Vertreter:  
Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.; Finsterwald, M.,  
Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000 München;  
Rotermund, H., Dipl.-Phys., 7000 Stuttgart; Heyn, H.,  
Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:  
Beck, Fritz, Prof. Dr., 4100 Duisburg, DE; Krohn,  
Holger, Dr., 4330 Mulheim, DE; Wagner, Rainer, Dr.,  
4600 Dortmund, DE; Nann, Eberhard, Dr., 4770 Soest,  
DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 3 10 603  
DE 26 36 393 B2  
DE 31 36 161 A1  
DE 29 46 414 A1  
DE 28 28 824 A1  
DE-OS 23 41 723  
DE-OS 17 71 481  
JP 62-42047 Abstract,  
JP 61-7463 Abstract;  
JP 60-247150 Abstract;  
Chemical Abstract CA 100(8): 58773 d,  
Chemical Abstract CA 94(8): 54888 e;

54 Verfahren zur elektrischen Messung der Konzentration von Säuren

DE 38 09 247 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrischen Messung der Konzentration von Säuren mit inercalierbaren Anionen, insbesondere zur Überwachung des Ladezustandes einer wiederaufladbaren Saurebatterie.

Das Problem der Ladezustandsanzeige bei wiederaufladbaren Batterien, insbesondere Bleiakкумуляtoren, ist bisher noch nicht annähernd befriedigend gelöst worden. Beim Bleiakкумуляtor ist bekanntlich die Säuredichte eine eindeutige Funktion des Ladezustands. Die diskontinuierliche Erfassung der Säuredichte mittels eines Araometers ist umständlich. Es sind auch schon andere Verfahren zur kontinuierlichen Messung der Elektrolytkonzentration vorgeschlagen worden, z. B. die Erfassung der Längenausdehnung einer Ionenaustauscherfolie, die in den Elektrolyten eintaucht (DE-OS 22 54 207) oder die kontinuierliche Messung der relativen Luftfeuchtigkeit über dem Elektrolyten mit Hilfe der Leitfähigkeit eines Festelektrolyten (J. Electrochem. Soc. 129, 2409).

Diese vorbekannten Verfahren zur kontinuierlichen Messung der Elektrolytkonzentration sind jedoch kompliziert und aufwendig. Die unmittelbare Messung der elektrolytischen spezifischen Leitfähigkeit führt deswegen nicht zu einer eindeutigen Konzentrationsbestimmung, weil die Meßwerte in der Mitte des nutzbaren Konzentrationsbereiches der Schwefelsäure über ein breites Maximum verlaufen.

Es fehlt somit im Stand der Technik ein wirklich in jedem Fall anwendbares, zuverlässiges Verfahren zur Anzeige der noch in der Batterie bzw. dem Akkumulator vorhandenen Strommenge bzw. Energie. Vor allen Dingen eignen sich die bekannten Meßverfahren im allgemeinen nicht zur Bestimmung der Säurekonzentration in nach außen abgeschlossenen Systemen. Probleme bei der Säurekonzentrationsmessung bestehen aber auch dann, wenn der Elektrolyt als Gel vorliegt oder die Säure in einem Vlies gebunden ist.

Die Aufgabe besteht somit darin, ein Verfahren der eingangs genannten Gattung zu schaffen, mit dem eine kontinuierliche, genaue, sichere und relativ einfache Messung der Konzentration einer Säure, insbesondere Schwefelsäure in einem Bleiakкумуляtor, über einen weiten Konzentrationsbereich möglich ist, wobei das Meßergebnis in Form eines elektrischen Signals vorliegen soll. Das Verfahren soll sich auch zur Verwendung in nach außen abgeschlossenen Systemen, insbesondere keine Einfüllöffnungen aufweisenden Bleiakкумуляtoren oder für Akkumulatoren eignen, in denen der Elektrolyt als Gel oder in einem Vlies gebunden vorhanden ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 bzw. des Patentanspruches 5 gelöst.

Der Erfindungsgedanke ist also darin zu sehen, daß die Meßelektrode mit einem solchen anodischen Strom (Anspruch 1) oder einem solchen Potential (Anspruch 5) beaufschlagt wird, daß die Bildung von Graphitintercalations-Verbindungen einsetzt und daß die Bildung dieser Verbindungen gerade nur in dem Maße zugelassen wird, daß das mit der plötzlichen Stromerhöhung beim Beginn der Bildung der Graphitintercalations-Verbindungen sich einstellende relativ konstante Potential an der Meßelektrode gemessen wird und daß sofort nach dieser Messung durch Umpolen des Stromes oder durch Anlegen eines negativen Potentials die Graphitintercalations-Verbindungen so schnell wie möglich wieder beseitigt werden, um eine Korrosion der Meßelektrode und damit eine vorzeitige Zerstörung dieser Elektrode wirksam zu vermeiden und um die Meßelektrode wieder in ihren Ausgangszustand zurückzubringen, so daß sie für die nächste Messung bereit ist.

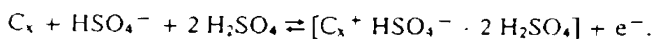
Es ist bereits bekannt, daß Graphit Graphit-Intercalationsverbindungen bilden kann. Es handelt sich hierbei um einen reversiblen, elektrochemischen Prozeß. Weiter ist bereits die starke konzentrationslineare Abhängigkeit des Intercalationspotentials bekannt (Electrochim Acta 26, 799 bis 809; 1981). Bei einer Steigerung der Säurekonzentration um 1 mol/l wird das Potential der aus Graphit bestehenden Elektrode um etwa 60 mV bei Schwefelsäure und um etwa 30 mV bei Flußsäure in negativer Richtung über den ganzen Konzentrationsbereich von 0,1 M bis 100% verschoben.

Eine stationäre Elektrode aus einer Graphitintercalationsverbindung, die in eine die Anionen liefernde Säure eintaucht, eignet sich jedoch nicht als Meßelektrode für einen Dauerbetrieb, da eine langsame Selbstentladung stattfindet. Da das Potential dieser Elektrode auch vom Ladezustand abhängt, wobei sich das Potential im reversiblen Bereich um ca. 500 mV ändert, ist eine eindeutige Konzentrationsmessung nicht möglich. Bei vollständiger Entladung würde das Potential bis in den Bereich des Chinons/Hydrochinons abfallen. Beim Überladen würde das Graphitmaterial irreversibel unter Bildung von Graphitoxid zerstört werden.

Aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens ist aber eine sichere elektrische Proportionalmessung der Säuredichte auch im Langzeiteinsatz möglich, weil die Meßelektrode jeweils in einer Periode nur gerade so weit aufgeladen wird, daß eine Messung des Intercalationspotentials möglich ist. Nach der betreffenden Messung wird die Meßelektrode sofort wieder entladen, wodurch eine Zerstörung des Graphitmaterials wirksam vermieden ist und ein exakter und genauer Zusammenhang zwischen dem Intercalationspotential und der Konzentration gewährleistet wird.

Wesentlich für die Erfindung ist also, daß die Graphitelektrode bzw. -sonde stets nur oberflächlich intercaliert wird und daß nach Feststellung des Intercalationspotentials sofort wieder deintercaliert wird.

Unter Intercalieren wird das Einlagern von Atomen, kleinen Molekülen und Anionen, z. B. anodischem  $\text{HSO}_4^-$  und undissoziierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verstanden gemäß der Reaktion:



Das Potential, bei dem die Einlagerung beginnt, wird Intercalationspotential genannt; es ist relativ stark von der Säurekonzentration bzw. Säuredichte abhängig.

Da also die prinzipiell mögliche und besonders einfache Messung des Ruhepotentials der Graphitintercalationsverbindung wegen der begrenzten Stabilität dieser Verbindungen in verdünnten Säuren nicht praktikabel ist, wird die erfindungsgemäße dynamische Impulsmethode angewendet, bei der am Graphitsensor bzw. an der Graphitmeßelektrode alternierend intercaliert und deintercaliert wird. Die Elektrode wird auf diese Weise

immer wieder in den stabilen, ungeladenen Zustand zurückgeführt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitende MeBelektrode besitzt eine ungewöhnlich hohe Lebensdauer. Das Verfahren ist zur Konzentrationsbestimmung aller Säuren geeignet, deren Anionen intercaliert werden, z. B. Flußsäure, Perchlorsäure, Schwefelsäure etc. Bei Schwefelsäure ergibt sich ein Einsatzbereich für Konzentrationen größer als 0,2 M und Temperaturen bis 65°C.

Eine erste praktische Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist durch die Ansprüche 2 bis 4 gekennzeichnet. Das dort definierte Meßprinzip wird als galvanostatisches Meßprinzip bezeichnet. Ein großer Vorteil dieses Meßverfahrens besteht darin, daß schon ein Strom-Impuls zur Erfassung des Intercalationspotentials ausreichend ist, so daß die MeBelektrode bis zur nächsten Messung beim Ruhepotential verbleiben kann. Das galvanostatische Meßprinzip ist besonders vorteilhaft, weil es zum einen auf sehr einfache Weise praktisch durchgeführt werden kann und zum anderen besonders genaue Konzentrationsmeßergebnisse liefert, und zwar unabhängig davon, ob die MeBelektrode von einer Säure niedriger Konzentration in eine Säure hoher Konzentration gebracht wird oder umgekehrt.

Weitere praktische Ausführungsformen des Verfahrens nach Anspruch 5, das als potentiostatische Messung bezeichnet wird, sind durch die Patentansprüche 6 bis 11 gekennzeichnet. Sobald das Basispotential einen Wert erreicht hat, daß am Ende der positiven Impulse ein deutlicher Intercalationsstrom fließt, ist das Intercalationspotential erreicht und kann zur Bestimmung der Säurekonzentration ausgewertet werden. Zur Feststellung des Zusammenhanges zwischen dem Intercalationspotential und der Konzentration können für jede zur Verfügung stehende MeBelektrode und die zugehörige Säure Eichkurven angefertigt werden, wie sie beispielsweise aus Fig. 5 auf Seite 803 von *Electrochim. Acta* 26, 1981, bekannt sind.

Vorteilhafte Zusammensetzungen der MeBelektrode sind durch die Ansprüche 12 bis 14 gekennzeichnet.

Anspruch 15 definiert eine besonders bevorzugte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Säuredichtebestimmung von Bleiakkumulatoren. In diesem Fall kann gemäß Anspruch 16 die MeBelektrode zusätzlich auch noch als Säurestandsmesser herangezogen werden.

Mit besonderem Vorteil wird die Erfindung bei einem Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18 angewandt.

Eine bevorzugte Ausführungsform einer MeBelektrode für das erfindungsgemäße Verfahren ist durch Anspruch 21 gekennzeichnet.

Anspruch 20 definiert eine bevorzugte Vorrichtung zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die sich insbesondere zur kontinuierlichen Messung eignet.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen und der Zeichnung im einzelnen beschrieben; in dieser zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Ausschnitts eines mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Bleiakkumulators mit drei für die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen Elektroden,

Fig. 2 ein Potentialzeitdiagramm für die potentiostatische Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 3 das zu Fig. 2 gehörende Strom-Zeitdiagramm.

Fig. 4 ein Blockdiagramm einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen potentiostatischen Meßverfahrens,

Fig. 5 ein Strom-Zeit-Diagramm der galvanostatischen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Meßverfahrens,

Fig. 6 das zu Fig. 5 gehörende Potential-Zeitdiagramm.

Fig. 7 ein Blockschaltbild einer Vorrichtung zur Ausführung des galvanostatischen Meßverfahrens gemäß der Erfindung,

Fig. 8 einen vertikalen Mittellängsschnitt einer weiteren Ausführungsform einer MeBelektrode zur Ausführung des erfindungsgemäßen Meßverfahrens.

Fig. 9 einen Schnitt nach Linie IX-IX in Fig. 8 und

Fig. 10 ein Eichdiagramm einer mit Schwefelsäure zusammenwirkenden Graphit-MeBelektrode gemäß vorliegender Erfindung, wobei auf der Abszisse die Schwefelsäurekonzentration in Mol/l und auf der Ordinate das Potential der Graphit-MeBelektrode gegen die  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Bezugselektrode in V aufgetragen sind.

Nach Fig. 1 sind im nicht dargestellten Gehäuse eines mit Schwefelsäure 12 gefüllten Bleiakkumulators oberhalb des aus negativen und positiven Platten sowie Separatoren bestehenden Plattensatzes 13 eine aus kristallinem Graphit bestehende MeBelektrode 11, eine ebenfalls aus einem gegenüber dem Elektrolyten und den angelegten Potentialen inerten z. B. kristallinem Graphit oder Blei bestehenden Gegenelektrode 26 und eine z. B. aus  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  bestehende Referenzelektrode 23 angeordnet, die in der später anhand von Fig. 4 erläuterten Weise von einem Potentiostat 19 mit Spannung und Strom versorgt werden. Vom Potentiostat 19 wird zwischen die Referenzelektrode 23 und die MeBelektrode 11 ein definiertes Potential, wie es weiter unten anhand von Fig. 2 erläutert wird, angelegt, während zwischen der MeBelektrode 11 und der Gegenelektrode 26 die Messung des anhand von Fig. 3 erläuterten Stromverlaufes erfolgt.

Die plattenförmige Graphit-MeBelektrode 11 ist hinter der seitlichen Öffnung 15 eines aus säurefestem Kunststoff bestehenden Gehäuses 14 angeordnet und durch einen zwischen dem Rand der Öffnung 15 und der MeBelektrode 11 vorgesehenen O-Ring 27 zum Inneren des Gehäuses 14 abgedichtet. Die Vorderseite der plattenförmigen MeBelektrode 11 ist somit der Schwefelsäure 12 ausgesetzt. An der Rückseite der plattenförmigen MeBelektrode 11 befindet sich eine Sperrplatte 16 z. B. aus rußgefülltem Kunststoff, welche sowohl mit der MeBelektrode 11 als auch mit einem auf der Rückseite angeordneten Kupferblock 17 in elektrisch leitender Verbindung steht. Der Kupferblock 17 und die Sperrplatte 16 sind ebenfalls eng vom Kunststoffgehäuse 14 umschlossen. Eine mögliche Diffusion von intercalierten Anionen durch die MeBelektrode 11 hindurch zum Kupferkontakt ist durch eine zwischengelegte rußgefüllte Polycarbonatfolie vollständig unterbunden. Die

Sperrplatte 16 kann auch aus einer dünnen Gold- oder Platinfolie oder einer Beschichtung mit Hartstoffen wie Siliziumnitrid oder Titancarbid bestehen.

Das Kunststoffgehäuse wird durch ein oben aus der Schwefelsäure 12 hinausragendes Rohr 28 aus saurestem Kunststoff gehalten, in dessen Innern sich ein mit dem Kupferblock 17 in elektrisch leitender Verbindung stehender Kupferleiter 18 befindet, der an den Potentiostaten 19 nach Fig. 4 angeschlossen wird.

Erfindungsgemäß kann im Bereich der Meßelektrode 11 auch noch ein nicht-dargestellter Thermofühler am oder im Gehäuse 14 integriert sein, um die notwendigen Temperaturkorrekturen vornehmen zu können.

Bei der Elektrode 23 handelt es sich um eine  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Bezugs elektrode (M bedeutet Mol/Liter), während die Gegenelektrode 26 die Form eines Bleiblechstreifens annimmt.

Nach Fig. 4 werden die Elektroden 11, 23, 26 vom Potentiostaten 19 in der im folgenden im einzelnen beschriebenen Weise mit geeigneten Potentialen und Strömen versorgt. Der Potentiostat wird über einen Digital-Analogwandler 21 von einem Rechner 22 (Fig. 4) gesteuert. Die zwischen den Elektroden fließenden Ströme werden vom Potentiostaten 19 erfaßt und über einen Ladezustandsanalyzer 24 an den Rechner 22 gegeben. Das Ausgangssignal des Rechners 22 wird an eine Ladezustandsanzeige 25 geliefert, welche den Ladezustand in geeigneter Weise, z.B. auf der Skala eines Meßinstrumentes, zur Anzeige bringt.

Der rechnergesteuerte Potentiostat 19 legt an die Meßelektrode 11 eine Spannung an, wie sie in Fig. 2 schematisch wiedergegeben ist. Einem Basispotential  $U_0$  werden konstante Spannungs-Impulse  $U_-$  bzw.  $U_+$  in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise überlagert. Der positive Spannungsimpuls  $U_+$  besitzt gegenüber dem Basispotential  $U_0$  eine Amplitude von 20 bis 100 mV. Der Spannungsimpuls muß so beschaffen sein, daß die Flanke der Strom-Spannungskurve etwas angeschnitten wird.

Der Potentiostat 19 mißt außerdem den durch die Meßelektrode 11 fließenden Strom  $i$ , welcher in der zeitlich richtigen Zuordnung in dem Diagramm der Fig. 3 wiedergegeben ist.

Man erkennt, daß nach dem Beginn des positiven Spannungsimpulses  $U_+$  der Strom schlagartig ansteigt. Das Potential  $U_0$  wird dabei so begrenzt, daß beim Erscheinen des hinzuaddierten Spannungsimpulses  $U_+$  nur über einen sehr kurzen Zeitraum ein relativ kleiner Strom fließt, d.h., daß nur sehr wenig in den Intercalationsbereich hineingefahren wird. Die vom Potentiostaten vorgenommene Steuerung des Potentials  $U_0$  wird also so gewählt, daß man immer im ersten Anstiegsbereich der Stromdichte-Potentialkurve bleibt. Im einzelnen läuft das Meßverfahren folgendermaßen ab: Ausgehend von einem ersten Wert für  $U_0$  wird das Potential entsprechend Fig. 2 um  $U_+$  erhöht. Falls der Strom am Ende des  $U_+$ -Impulses unterhalb eines vorgegebenen Grenzwertes liegt, wird  $U_0$  um einen bestimmten Betrag  $\Delta U$  erhöht und der Meßzyklus wiederholt. Die Steigerung von  $U_0$  um kleine Beträge wird so lange fortgesetzt, bis der Strom am Schluß des Impulses  $U_+$  einen vorgegebenen Grenzwert  $i_0$  erreicht oder überstiegen hat. Die Größe von  $i_0$  ist so zu wählen, daß der Strom am Ende des  $U_+$ -Impulses bereits einen merklichen Anteil am Intercalationsstrom enthält. Der beim Beginn des  $U_+$ -Impulses vorhandene relativ hohe Strom klingt gemäß Fig. 3 schnell ab, da in ihm die unvermeidliche Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht enthalten ist; der Strom enthält aber auch eine durch Konzentrationspolarisation rasch abklingende Intercalation der Anionen.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß die Doppelschichtkapazität einer Graphit-Meßelektrode der Erfindung um den Faktor 1000 größer ist als bei üblichen Elektroden. Die Impulszeit  $t_1$  wird so gewählt, daß nach Ablauf dieser Zeit nur noch ein reiner Intercalationsstrom  $i_0$  fließt, d.h. zu diesem Zeitpunkt ist die Doppelschichtkapazität praktisch aufgeladen.  $i_0$  wird vom Rechner 22 (Fig. 4) als Regelgröße benutzt.

Ist der vorbestimmte Intercalationsstrom  $i_0$  nach der Zeit  $t_1$  erreicht, so wird nach Fig. 2 der negative Spannungsimpuls  $U_-$  angelegt, dessen Absolutwert den Spannungsimpuls  $U_+$  deutlich übersteigt. Die Meßelektrode 11 wird auf diese Weise sofort wieder entladen. Der Strom  $i$  klingt innerhalb einer zweiten zeitlichen Periode  $t_2$  praktisch auf 0 ab. Sobald der Wert 0 erreicht ist, ist auch der entsprechend zeitlich begrenzte negative Spannungsimpuls  $U_-$  gemäß Fig. 2 beendet. Die Meßelektrode 11 befindet sich jetzt wieder im Ausgangszustand auf dem Basispotential  $U_0$ .

Die Meßelektrode 11 bleibt nunmehr für eine Zeit  $t_3$  auf dem Basispotential  $U_0$ . Nach Ablauf dieser Ruheperiode wird ein neuer Impulszyklus gestartet. Es ist im Falle der Verwendung von Schwefelsäure zweckmäßig, die Spannungs- und Zeitgrößen innerhalb der folgenden Bereiche zu halten:

$U_+$ : 20 bis 100 mV  
 $U_-$ : 150 bis 500 mV  
 $t_1$ : 0,2 bis 2 sec  
 $t_2$ : 1 bis 5 sec  
 $t_3$ : 2 sec.

$i_0$  wird auf wenige  $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$  beschränkt. Meßtechnisch erfaßt wird vom Rechner 22 (Fig. 4) die von der Konzentration eindeutig abhängige Größe  $U_0$ , welche deswegen für die Messung herangezogen werden kann, weil die das Intercalationspotential darstellende Größe  $U_0 + U_+$  zu  $U_0$  in einem festen Verhältnis steht, denn  $U_-$  stellt einen konstanten Wert dar.

Der Rechner 22 nach Fig. 4 wählt das Basispotential  $U_0$  automatisch so, daß  $i_0$  als Regelgröße nicht überschritten wird.

Auf der Ladezustandsanzeige 25 wird vom Rechner der Ladezustand bzw. die Säurekonzentration in Abhängigkeit von dem festgestellten Intercalationspotential dargestellt.

Taucht man die Meßelektrode 11 in einen Elektrolyten unbekannter Schwefelsäurekonzentration, so benötigt das Regelsystem ca. 10 Pulssequenzen, bis die Intercalationsgrenze erreicht wird.  $U_0$  wird bei konstantem  $U_+$  schrittweise um ein  $\Delta U$  (welches zweckmäßig Werte zwischen 0 und 10 mV annehmen kann) nach und nach erhöht, wobei der neue Abgleich (Sollwert von  $i_0$  ist  $0,8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) realisiert wird. Bei allmählich sich ändernden

Konzentrationen sind sehr viel weniger Impulse bis zur Erreichung des Regelpunkts erforderlich.

Ein zu dem potentiostatischen Meßverfahren alternatives galvanostatisches Meßprinzip wird im folgenden anhand der Fig. 5 bis 7 beschrieben. Ein Rechner 22' steuert über einen Digital/Analog-Wandler 21' einen Galvanostaten 20, der die Meßelektrode 11 mit einem Impulsstrom gemäß Fig. 5 beaufschlagt. Der rechteckförmige Impulsstrom besteht aus positiven Halbwellen  $i_a$  und negativen Halbwellen  $i_k$ . Während beider Halbwellen wird eine konstante geringe Stromdichte von  $0,01$  bis  $10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  eingehalten. Während der positiven Halbwelle wird die Meßelektrode 11 in anodischer Richtung polarisiert. Hierbei steigt das Potential  $U$  innerhalb einer Zeit  $t_a$  bis auf das Intercalationspotential  $U_1$  an; das Potential der Meßelektrode 11 durchläuft hierbei einen weiten Potentialbereich in der Größenordnung von etwa  $1 \text{ V}$ , wobei in komplizierter Weise die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht, die Umladung der chinoiden Oberflächengruppen und die Bildung von höheren Intercalationsstufen an der Graphitoberfläche erfolgen. Schließlich wird jedoch ein Abschnitt nahezu konstanten Potentials  $U_1$  erreicht. Holt man den Strom kurze Zeit nach Erreichen des Intercalationspotentials  $U_1$  um (negative Halbwelle  $i_k$ ), so wird die Meßelektrode 11 wieder entladen, wozu eine Zeit  $t_k$  erforderlich ist.

Die exakte Bestimmung des Intercalationspotentials  $U_1$  erfolgt in der Weise, daß im abflachenden Teil der Potentialkurve nach Fig. 6 im Abstand von beispielsweise  $0,2 \text{ sec}$  der Potentialanstieg gemessen wird. Fällt dieser zum erstenmal unter  $5 \text{ mV}$  (also  $dU/dt < 25 \text{ mV} \times \text{sec}^{-1}$ ), so wird dieser Wert als Endwert  $U_1$  festgehalten. Bei einer vorteilhaften Variante ist  $U_1$  der Durchschnittswert der beiden letzten Endwerte unter  $5 \text{ mV}$  pro  $0,2 \text{ sec}$ .

Bei einer dritten Variante wird erst umgepolt, wenn der Potentialanstieg zum drittenmal nacheinander unter  $5 \text{ mV}$  in  $0,2 \text{ sec}$  fällt, und es wird der Durchschnittswert aus den beiden letzten bzw. aus den drei letzten Messungen ermittelt. Beim Erreichen des so definierten  $U_1$ -Wertes wird der Strom umgepolt.

Das Stromprogramm nach Fig. 5 wird durch den in Fig. 7 dargestellten Rechner 22' vorgegeben. Die Elektroden 11, 23, 26 sind über einen Analog/Digital-Wandler 24' an den Rechner 22' angeschlossen, welcher die Potential/Zeit-Kurve im vorstehenden Sinne analysiert. Der  $U_1$ -Wert wird schließlich vom Rechner in der Ladezustandsanzeige 25' als Maß für die Säurekonzentration zur Anzeige gebracht.

Ein großer Vorteil des galvanostatischen Meßverfahrens liegt darin, daß nur ein Paar von positivem und negativem Stromimpuls zur Erfassung des Intercalationspotentials  $U_1$  ausreichend ist, so daß die Meßelektrode 11 bis zur nächsten Messung beim Ruhepotential verbleiben kann.

Typische Werte für das vom Rechner 22' nach Fig. 7 gelieferte und in Fig. 5 dargestellte Impulsprogramm sind:

$i_a = i_k = 1 \text{ mA}$  (Oberfläche A der Meßelektrode 11  $\sim 0,5 \text{ cm}^2$ )

$t_a = t_k = 1 - 10 \text{ sec}$

$t_0 = 5 \text{ min.}$

Eine für den praktischen Einsatz besser als die Meßelektrode nach Fig. 1 einsetzbare Meßelektrode 11, die wesentlich kleiner gebaut werden kann, ist in den Fig. 8 und 9 dargestellt.

In ein oben die Zuleitungen 29 zu den Elektroden 11, 23, 26 einlassenden rohrförmigen Gehäuse 30 aus Polypropylen, welches unten offen ist, sind nebeneinander die Meßelektrode 11 und die Gegenelektrode 26 sowie dazwischen die Referenzelektrode 23 in Epoxidharz 31 voneinander isoliert eingegossen. Die Elektroden 11, 26 weisen relativ große rechteckige und gleiche Querschnitte auf, während die dazwischen angeordnete Bezugselektrode 23 einen wesentlich kleineren länglichen Querschnitt besitzt und parallel zu den ihrerseits zueinander parallelen Elektroden 11, 26 angeordnet ist.

Während die Meßelektrode 11 und die Gegenelektrode 26 aus Naturgraphit-Verbundmaterial mit z.B. 80% Naturgraphitflocken und 20% Polypropylen bestehen, ist die Referenzelektrode 23 aus Cd hergestellt. Letztere Elektrode 23 steht über die senkrecht zur Achse des Gehäuses 30 abgeschnittenen Elektroden 11, 26 nach unten in der aus Fig. 8 ersichtlichen Weise etwas vor.

Dadurch, daß die beiden Elektroden 11, 26 am unteren Ende des Gehäuses senkrecht zu ihrer Achse abgeschnitten sind, liegen für die Intercalation optimale Voraussetzungen vor.

Die oberen Enden der drei Elektroden 11, 23, 26 sind verkupfert und mit einem verlöteten Drahtkontakt versehen. Ggfs. kann auch hier eine Diffusionssperre in Form einer rußgefüllten Kunststoffolie wie beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 vorgesehen sein.

Die Referenzelektrode 23 kann auch eine  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode zweiter Art sein.

Bevorzugt bestehen die Elektroden 11, 23, 26 auch bei anderer Realisierung als nach den Fig. 8, 9 aus den vorstehend beschriebenen Materialien.

Im folgenden wird nochmals das vorzugsweise verwendete Elektrodenmaterial zusammenfassend dargestellt:

Die Meßelektrode 11 besteht ganz oder teilweise aus einem graphitischen Material. Sie kann auch aus einem synthetischen Metall wie Poly-p-phenylen oder Polythiophen gebildet werden.

Die Gegenelektrode 26 besteht aus einem leitenden, gegen Säuren inerten Material, wie z.B. den Materialien der Meßelektrode, ferner aus Blei, Gold, Platin, platinisiertem Tantal, Hartmetallen wie Siliziumnitrid oder Titancarbid. Vorteilhaft kann sie auch aus rußgefüllten Kunststoffen gebildet werden.

Die Bezugselektrode 23 muß mit den Säurelösungen kompatibel sein und ein konstantes Bezugspotential halten. Im folgenden werden einige Systeme beispielhaft genannt:

a) Saure Quecksilber/Quecksilber-I-Sulfat-Elektrode;

b) Cadmielektrode;

c) Graphitelektrode mit einer hohen Oberflächenkonzentration an chinoiden Oberflächengruppen. Sie wird durch 1- bis 24stündige Wechselstrompolarisation (50 Hz) einer Graphitelektrode bei einer Stromdichte

von  $10 \text{ mA/cm}^2$  in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  formiert und stellt eine besonders preisgünstige Variante einer Bezugselektrode dar.

Fig. 10 zeigt eine typische Abhängigkeit des Intercalationspotentials einer Graphit-Meßeletrode 11 in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration in Mol/l.

Das Intercalationspotential  $U_i$  wurde nach dem anhand der Fig. 5 bis 7 beschriebenen galvanostatischen Meßverfahren bestimmt.

Als Säuren, deren Konzentrationen in einem weiten Bereich technisch erfaßt werden können, eignen sich alle Beispiele, die Anionen besitzen, die sich intercalieren lassen. Hierzu gehören:

Schwefelsäure	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Perchlorsäure	$\text{HClO}_4$
Flußsäure	$\text{H}_2\text{F}_4$
Tetrafluoroborsäure	$\text{HBF}_4$
Trifluoressigsäure	$\text{CF}_3\text{COOH}$
Methansulfonsäure	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ und
Hexafluorosphorsäure	$\text{HPF}_6$

Die erfindungsgemäße Maßeletrode arbeitet sicher im Temperaturbereich zwischen  $0$  und  $50^\circ\text{C}$ . Bei Temperaturen unter  $0^\circ\text{C}$  kann sich die Einstellzeit verlangsamen. Bei Temperaturen über  $50^\circ\text{C}$  kann evtl. die Anzeige ungenau werden, weil die Strom-Spannungskurve nicht mehr so steil ansteigt und weil die Selbstentladung groß wird.

Die Erfindung wird im folgenden auch noch anhand von zwei Beispielen erläutert:

#### Beispiel 1

Eine Anordnung nach Fig. 1 mit einer Maßeletrode 11 in Form einer runden Platte aus einem Verbundwerkstoff von 20 Gew.-% Polypropylen und 80 Gew.-% Naturgraphitflocken besaß einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von 3 mm. Sie wurde zur Messung der Schwefelsäurekonzentration im Bereich von 0,2 Mol/l bis 5 Mol/l verwendet. Vor dem Gebrauch wird die Maßeletrode 11 auf der der Schwefelsäure 12 (Fig. 1) zugewandten Seite durch Schmirgeln leicht aufgeraut und zur Formierung in der in die Halterung nach Fig. 1 eingebauten Position 10 Stunden lang mit einer konstanten Stromdichte von  $\pm 1 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  und einer Frequenz von 0,5 Hz in 7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einer galvanostatischen Wechselelektrolyse unterworfen.

Anschließend wurden die Lade- und Entladezyklen einer technischen Bleibatterie mit Hilfe eines Laborroboters simuliert. Dieser taucht die Sonde jeweils in Bechergläser mit 1 l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der Konzentrationen 5 Mol/l, 2,5 Mol/l, 1 Mol/l, 0,5 Mol/l bzw. 0,2 Mol/l.

Es wurde das anhand der Fig. 5 bis 7 erläuterte galvanostatische Meßverfahren angewendet mit folgenden Werten:

$$\begin{aligned} i_a &= 2 \text{ mA/cm}^2 \\ i_k &= 2 \text{ mA/cm}^2 \\ t_a &= 1 - 10 \text{ sec} \end{aligned}$$

Die  $U_0$ -Werte wurden im Abstand von 5 Minuten, also zwölfmal pro Tauchung ausgedruckt. In den Austauschperioden wurde die Maßeletrode automatisch vom Galvanostaten 20 getrennt, um eine Überlastung der Maßeletrode 11 zu vermeiden.

Die  $U_0$ -Ausdrücke nach 1000 Stunden, entsprechend 100 simulierten Lade- und Entladezyklen wurden ausgewertet. Dabei ergab sich folgendes Bild, wobei in der ersten Spalte die molare Konzentration der Schwefelsäure und in der zweiten Spalte die  $U_0$ -Werte angegeben sind:

$c (\text{Mol/l})$	$U_i (\text{V})$
5,0	1,067
2,5	1,209
1,0	1,303
0,5	1,371
0,2	1,437

Als Bezugselektrode 23 wurde die  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Elektrode eingesetzt.

#### Beispiel 2

Bei einer Produktionsanlage für wäßrige Flußsäure mit einer Konzentration von 60 Gew.-% wurde die Säurekonzentration durch Zudosierung von HF-Gas bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  konstant gehalten. Zur Steuerung der Dosiereinrichtungen wurde in das Produkt eine Maßeletrode gemäß der Erfindung eingetaucht. Die Arbeitsweise der Maßeletrode 11 erfolgte nach dem potentiostatischen Prinzip der in Form einer Spannung  $U_0$  angezeigte

Meßwert, der zur Säurekonzentration proportional ist, gab über eine lange Zeit die Konzentration der Flußsäure exakt wieder.

# Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrischen Messung der Konzentration von Säuren mit intercalierbaren Anionen, insbesondere zur Überwachung des Ladezustandes einer wiederaufladbaren Säurebatterie, mit Hilfe einer in der Säure angeordneten, zumindest überwiegend aus kristallinem Graphit bestehenden, intercalierbaren Meßelektrode (11), die mit einer ebenfalls in der Säure (12) angeordneten, inerten Gegenelektrode (26) zusammenarbeitet, und einer geeigneten Referenzelektrode (23),
  - bei dem ein anodischer Strom geeigneter Größe durch die Meßelektrode (11) geleitet wird,
  - bei dem der anodische Strom solange aufrechterhalten wird, bis sich oberflächlich die Graphitintercalations-Verbindung gebildet hat,
  - bei dem das sich bei Beginn der Bildung der Graphitintercalations-Verbindung einstellende elektrochemische Potential der Meßelektrode (11) gegen die Referenzelektrode (23) gemessen wird,
  - bei dem der Strom umgepolt wird, bevor eine über die Oberfläche der Meßelektrode (11) wesentlich hinausgehende Bildung der Graphitintercalations-Verbindung eintritt, so daß die Meßelektrode (11) angelegt wird, daß die Meßelektrode (11) wieder deintercaliert wird, und
  - bei dem aus dem gemessenen Potential der Meßelektrode (11) die Säurekonzentration bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (11) unter Messung des Potentials mit einer konstanten geringen Stromdichte in anodischer Richtung polarisiert wird, bis ein Abschnitt erreicht wird, der sehr flach und insbesondere so flach verläuft, daß innerhalb von 0,2 sec der Potentialanstieg unter 5 mV ( $dU/dt < 25 \text{ mV/sec}$ ) fällt, wobei das Potential ( $U_1$ ), bei dem dies zum erstenmal der Fall ist, als Maß für die Säurekonzentration verwendet wird, und daß anschließend mit einer konstanten geringen Stromdichte in kathodischer Richtung deintercaliert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte des angelegten Stromes 0,01 bis  $10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ , vorzugsweise 1 bis  $3 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  und insbesondere etwa  $2 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Deintercalation eine stromfreie Pause von mehreren Minuten, insbesondere 5 Minuten vorgesehen ist.
5. Verfahren zur elektrischen Messung der Konzentration von Säuren mit intercalierbaren Anionen, insbesondere zur Überwachung des Ladezustandes einer wiederaufladbaren Säurebatterie, mit Hilfe einer in der Säure (12) angeordneten, zumindest überwiegend aus kristallinem Graphit bestehenden, intercalierbaren Meßelektrode (11), die mit einer ebenfalls in der Säure (12) angeordneten, inerten Gegenelektrode (26) zusammenarbeitet, und einer geeigneten Referenzelektrode (23),
  - bei dem an die Meßelektrode (11) ein Basispotential ( $U_0$ ) angelegt wird, dem abwechselnd positive und negative Spannungsimpulse ( $U_-$ ,  $U_+$ ) überlagert werden, wobei die negativen Spannungsimpulse ( $U_0$ ) so groß ist, daß die Meßelektrode (11) wieder deintercaliert wird,
  - bei dem der resultierende Strom ( $i$ ) gemessen wird,
  - bei dem das Basispotential von einem Wert, wo beim Auftreten des positiven Spannungsimpulses ( $U_+$ ) noch keine wesentliche Bildung von Graphitintercalations-Verbindungen anzeigender Strom auftritt, bis zu einem Wert gesteigert wird, wo beim Auftreten des positiven Spannungsimpulses ( $U_+$ ) sprunghaft ein Intercalationsstrom ( $i_0$ ) fließt und
  - bei dem aus dem beim Auftreten des Intercalationsstromes ( $i_0$ ) an der Meßelektrode (11) anliegenden Potential ( $U_0 + U_+$ ) der dem entsprechenden Basispotential ( $U_0$ ) die Säurekonzentration bestimmt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die positiven Spannungsimpulse ( $U_+$ ) eine Amplitude von 20 bis 100 mV, vorzugsweise 30 bis 70 mV und insbesondere etwa 50 mV aufweisen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die positiven Spannungsimpulse ( $U_+$ ) eine solche zeitliche Länge aufweisen, daß der Intercalationsstrom beim Impulsende 0,1 bis  $10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ , insbesondere einige  $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$  beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die positiven Spannungsimpulse ( $U_+$ ) eine zeitliche Länge ( $t_1$ ) von 0,2 bis 2 sec, vorzugsweise 0,3 bis 1,3 sec und insbesondere etwa 0,8 sec aufweisen.
9. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die negativen Spannungsimpulse ( $U_-$ ) eine Amplitude von 150 bis 500 mV, vorzugsweise 150 bis 250 mV und insbesondere etwa 200 mV aufweisen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die negativen Spannungsimpulse eine zeitliche Länge ( $t_2$ ) von 1 bis 5 sec, vorzugsweise 1 bis 2 sec und insbesondere etwa 1 sec aufweisen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode zwischen jedem negativen Spannungsimpuls ( $U_-$ ) und dem folgenden positiven Spannungsimpuls ( $U_+$ ) eine bestimmte Zeit ( $t_3$ ), vorzugsweise länger als 2 Sekunden und insbesondere etwa 3 Sekunden auf dem Basispotential ( $U_0$ ) gehalten wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (11) aus Acheson-Graphit, kunststoffgebundenen Natur-Graphit, Natur-Graphit, pyrolytischem Graphit (HOPG) oder einem Verbundmaterial aus einem Kunststoffbinder und Naturgraphitflocken, insbesondere 80% Naturgraphitflocken und 20% Polypropylen, besteht.

13. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus Kunststoffbinder und Naturgraphitflocken extrudiert und danach in einer Warmpresse bei erhöhter Temperatur, insbesondere 190°C zu einer nichtporösen Platte verpreßt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode aus synthetischen Metallen wie Poly-p-phenylen, Polyphtiofen oder anderen leitenden Polymeren besteht.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (11) zur Messung des Ladezustands eines Akkumulators, insbesondere eines mit Schwefelsäure als Elektrolyt gefüllten Bleiakkumulators verwendet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15 mit einem flüssigen Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (11) oberhalb des Plattensatzes (13) des Akkumulators angeordnet ist und gleichzeitig als Säurestandsmesser dient.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden in einem z. B. als Gel oder in einem Vlies festgelegten Elektrolyten angeordnet sind.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Saurekonzentrationen angewendet wird, die gleich oder größer sind als 0,2 Mol/l, wobei vorzugsweise in der Meßelektrode während der Messung eine Säurekonzentration von 0,5 bis 1 Mol/l vorhanden ist.

19. Meßelektrode zur Verwendung bei dem Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine kristallines Graphit aufweisende Platte (11) an einer Öffnung (15) eines Gehäuses aus säurefestem Kunststoff dicht angeordnet und über eine Sperrplatte (16) aus rußgefülltem Kunststoff mit einem nach außen geführten Kupferleiter (17, 18) elektrisch leitend verbunden ist.

20. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, insbesondere mit einer Meßelektrode nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit der Meßelektrode (11) verbundener Potentiostat (13) bzw. Galvanostat (20) über einen D/A-Wandler (21) von einem Rechner (22) gesteuert ist und daß bei der galvanostatischen Methode gemäß den Ansprüchen 2 bis 5 die Potentiale der Meßelektrode (11) bezüglich der Gegenelektrode (26) und ggfs. einer Bezugselektrode (23) bzw. bei der potentiostatischen Methode nach den Ansprüchen 6 bis 13 der Strom durch die Meßelektrode über einen A/D-Wandler (24) an den Rechner (22) angelegt sind, an dessen Ausgang eine Ladezustandsanzeige (25) vorgesehen ist.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen



— Leerseite —

Fig. 1

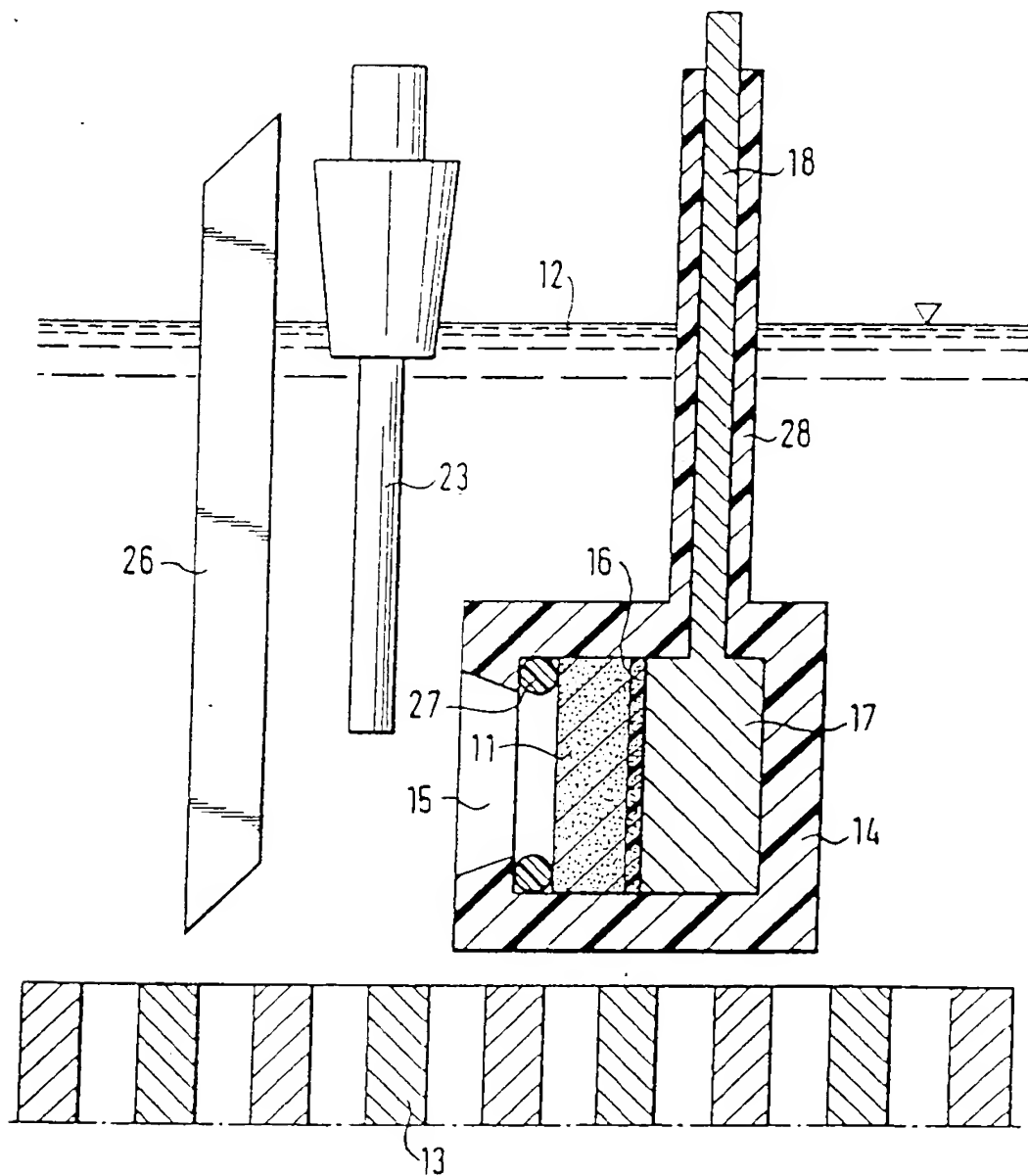


Fig. 2

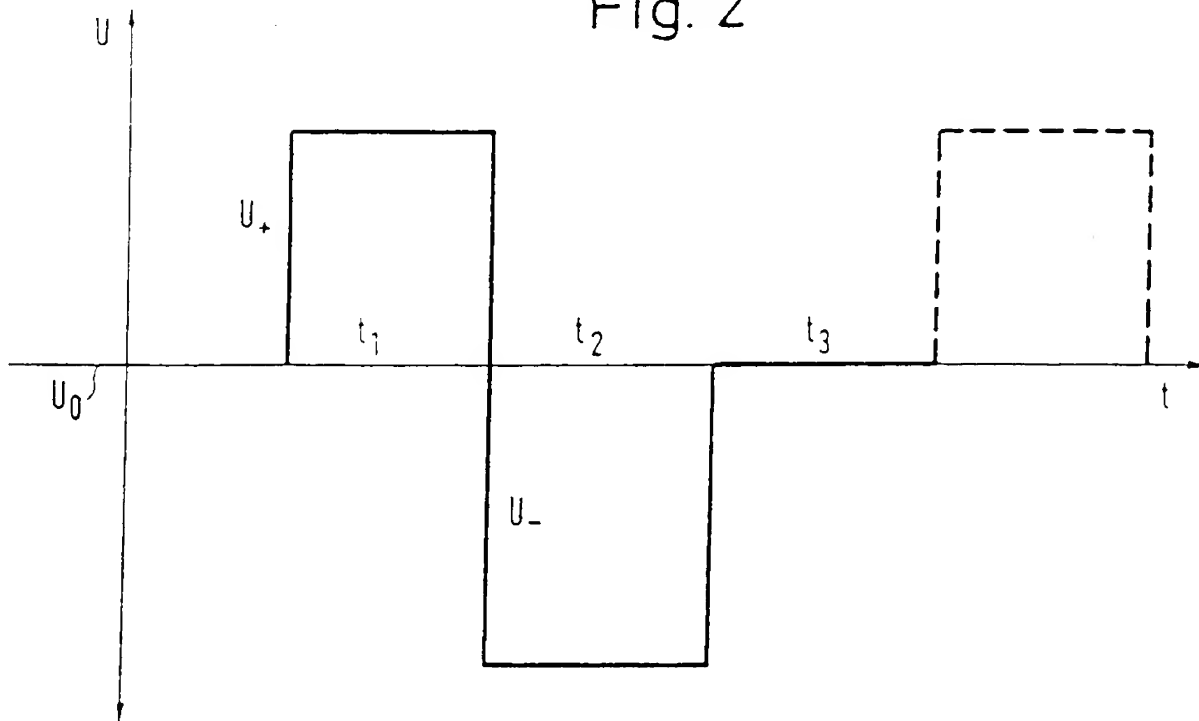


Fig. 3

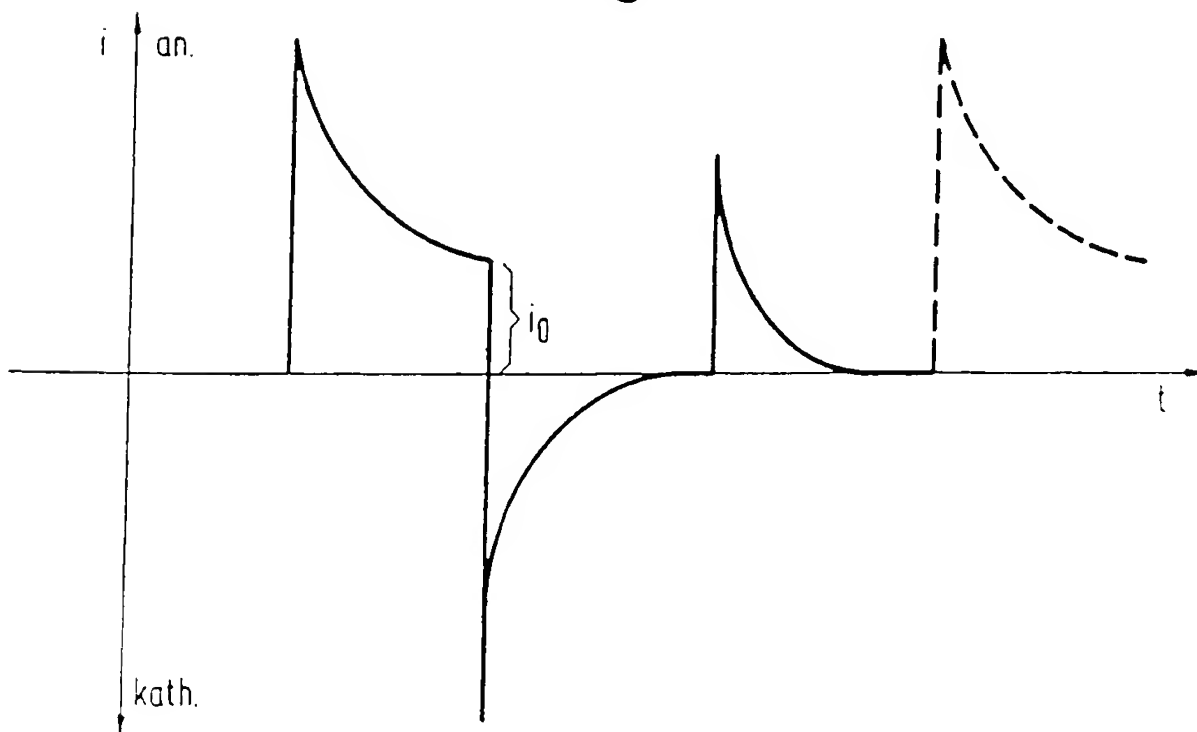


Fig. 4

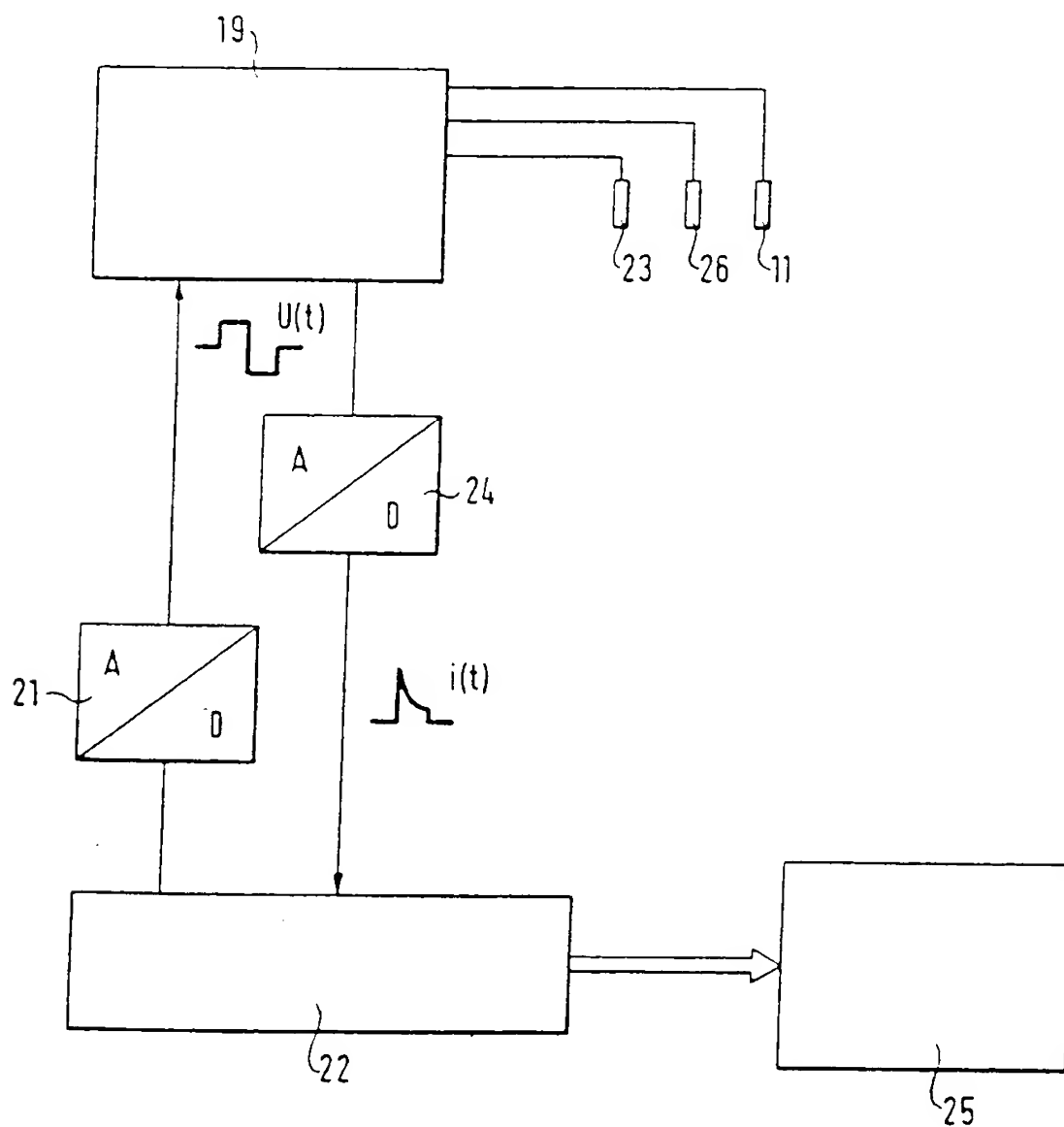


Fig. 5

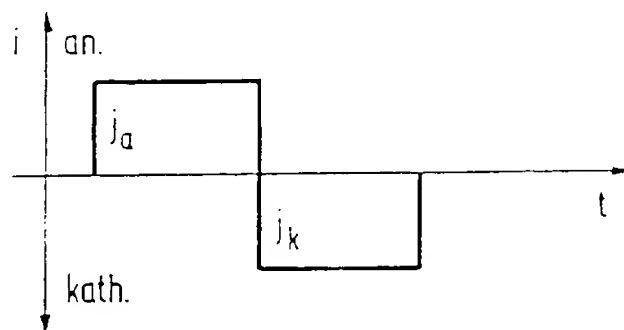


Fig. 6

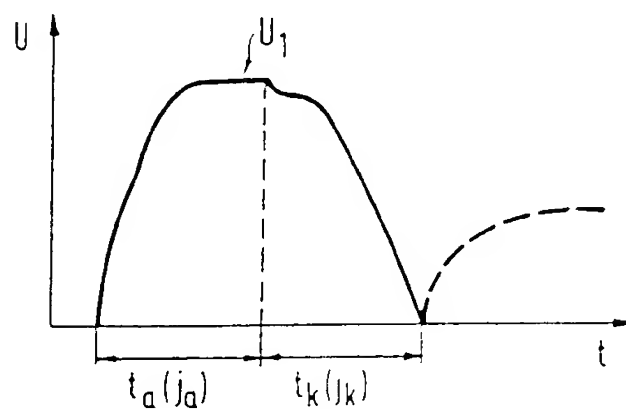


Fig. 7

